

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4513191号
(P4513191)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

F 1

C08G 73/10
G02F 1/1337 525

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-260541 (P2000-260541)
(22) 出願日	平成12年8月30日 (2000.8.30)
(65) 公開番号	特開2002-69180 (P2002-69180A)
(43) 公開日	平成14年3月8日 (2002.3.8)
審査請求日	平成19年7月4日 (2007.7.4)

(73) 特許権者	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(72) 発明者	三谷 清樹 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ 株式会社 横浜研究所内
(72) 発明者	加藤 隆 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ 株式会社 横浜研究所内
(72) 発明者	大塚 信之 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ 株式会社 横浜研究所内

審査官 井津 健太郎

最終頁に続く

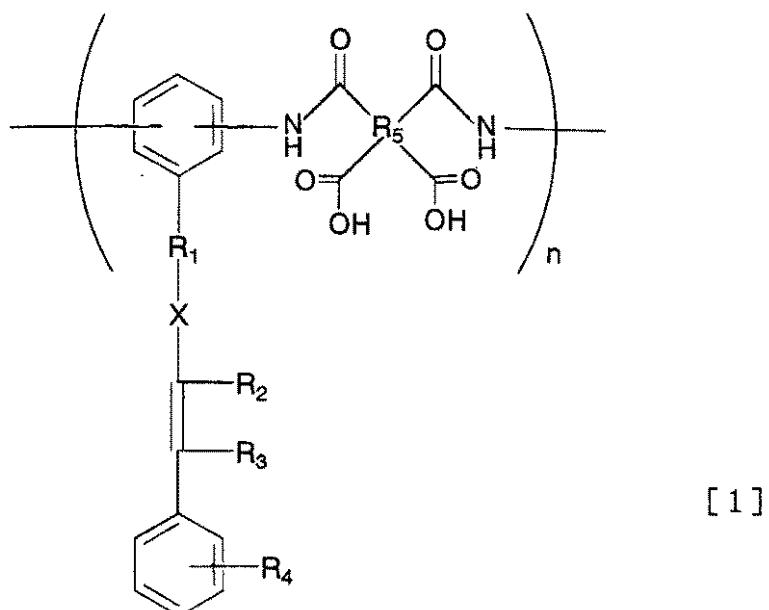
(54) 【発明の名称】ポリアミド酸、ポリイミド、該ポリイミド膜を用いた液晶配向膜、および該配向膜を用いた液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕

【化1】



で示される構造単位からなり、N - メチル - 2 - ピロリドン中、濃度 0.5 g / d l、温度 30 ± 0.01 で測定された対数粘度数が 0.1 ~ 5.0 d l / g であるポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミドからなる薄膜を用いた液晶表示素子用配向膜。

(但し、一般式 [1]において、

R_1 は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を示し、

X は $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 若しくは $-\text{CO}-$ を示し、

R_2 は水素原子を示し、

R_3 は炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を示し、

R_4 は水素原子、ハロゲン、フェニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、チオール基、カルボキシリル基、水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくはアルコキシ基、水素原子の 1 個がカルボキシリル基により置換されている炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基若しくはアリーロキシカルボニル基を示し、

R_5 は炭素数 6 ~ 30 の 4 値の芳香族基、または炭素数 4 ~ 30 の 4 値の脂環式基若しくは複素環式基を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射し、ポリイミドの側鎖の一部を光反応させることで得られる液晶表示素子用配向膜。

【請求項 3】

請求項 1 若しくは 2 に記載された液晶表示素子用配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 4】

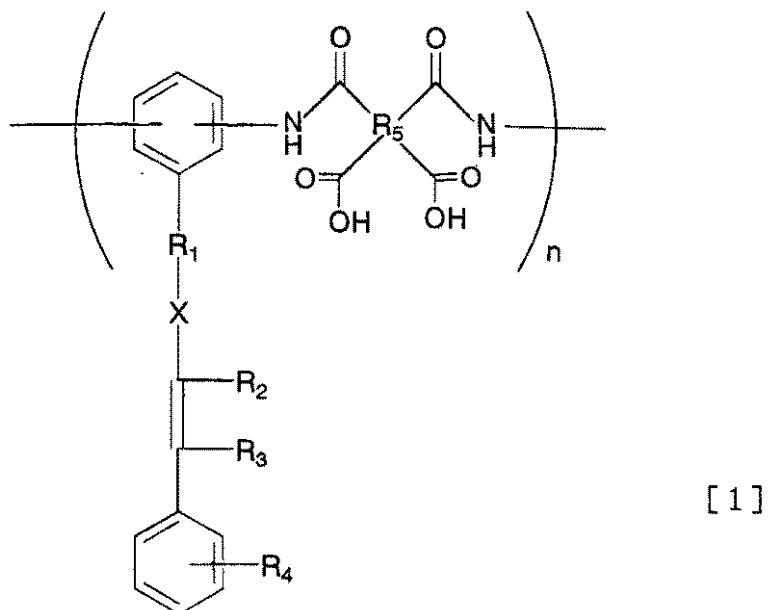
下記一般式 [1]

10

20

30

40



で示される構造単位からなり、N - メチル - 2 - ピロリドン中、濃度 0.5 g / d l、温度 30 ± 0.01 で測定された対数粘度数が 0.1 ~ 5.0 d l / g であるポリアミド酸。

(但し、一般式 [1]において、

R₁はメチレン基を示し、

Xは-O-C(=O)-を示し、

R₂は水素原子を示し、

R₃は炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基を示し、

R₄は水素原子を示し、

R₅は炭素数 6 ~ 30 の4価の芳香族基、または炭素数 4 ~ 30 の4価の脂環式基若しくは複素環式基を示す。)

【請求項 5】

請求項 4 に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミド。

以 上

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光架橋性ポリアミド酸、ポリイミド、それを用いた液晶配向膜、該配向膜を用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ワープロやノートパソコン等に用いられるディスプレイにおいては、より軽量で、薄く、低消費電力であることが求められているが、これらの要件を満たすフラットディスプレイとして、優れた液晶表示素子の出現が期待されている。

【0003】

液晶表示素子には、液晶分子を一定方向に配向させるため、所定のプレチルト角が発現するように設定された液晶配向膜が設けられている。これらの配向膜を製造するには、基板上に成膜されたポリイミド等の高分子化合物からなる薄膜を、レーヨン等の布で一方向に擦るラビング処理する方法や、二酸化ケイ素を斜方蒸着する方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ラビング処理は簡便で安価な方法のため工業的に広く用いられるものの、発塵や

10

20

30

40

50

静電気の発生といった問題を抱えている。

また、斜方蒸着を用いる方法にあっては、製造費用が高く、大型化するのは困難であった。

【0005】

そこで、近年このような問題を解決すべく、光を用いて配向処理を行う方法が注目を集めている。この光配向法による配向膜の製造方法は、感光性高分子化合物の薄膜を基板上に形成せしめ、偏光した紫外線やレーザー光をその薄膜に照射すると、照射する偏光と方向が一致する感光基のみが光化学反応し、配向膜上に異方性が生じて液晶分子が配向するものである。この方法によれば、基板上に塗布した薄膜に他の部材が接触しないので、静電気の発生や不純物の混入がない等の利点がある。

10

【0006】

例えば、M. Schadt等、Jpn. J. Appl. Phys., 31, 2155 (1992) や登録特許第2608661号を始めとして、ポリビニルシンナメートおよびその誘導体への偏光照射による光二量化を用いた光配向膜がいくつか開示されている。しかしこれらの配向膜は熱安定性、形状保持力が低く液晶の配向が乱れやすい欠点があった。

【0007】

また、特開平10-251513号公報には側鎖にシンナメート基を有するポリイミドを含む光配向性組成物が開示されているが、感度が低いため実用的なものとは言い難いものである。

【0008】

20

【課題を解決するための手段】

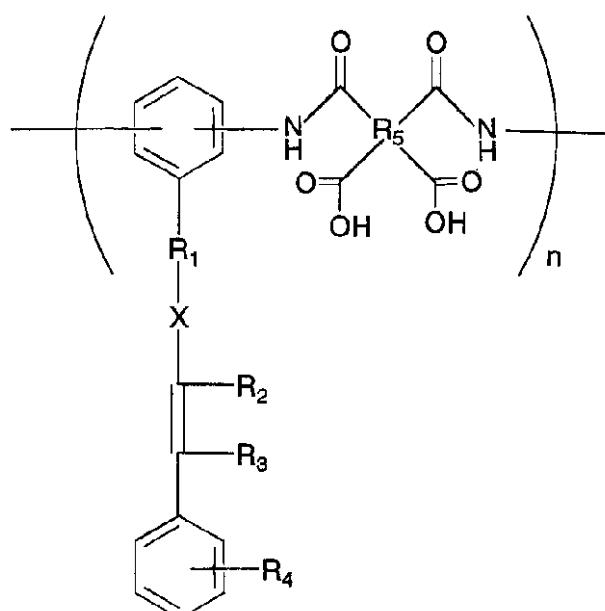
本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、種々の置換シンナメート基を側鎖に持つポリイミドを合成し、その光配向性を調べたところ、特定のポリイミドが極めて高感度で側鎖が光二量化し、良好な液晶配向性を示すことを見いだし本発明を完成した。

【0009】

すなわち本発明の構成は下記の通りである。

(1) 下記一般式〔1〕

【化2】



30

[1]

40

で示される構造単位からなり、N - メチル - 2 - ピロリドン中、濃度 0.5 g / d l、温度 30 ± 0.01 度で測定された対数粘度数が 0.1 ~ 5.0 d l / g であるポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミドからなる薄膜を用いた液晶表示素子用配向膜。

(但し、一般式〔1〕において、R₁は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、Xは単結合、- C

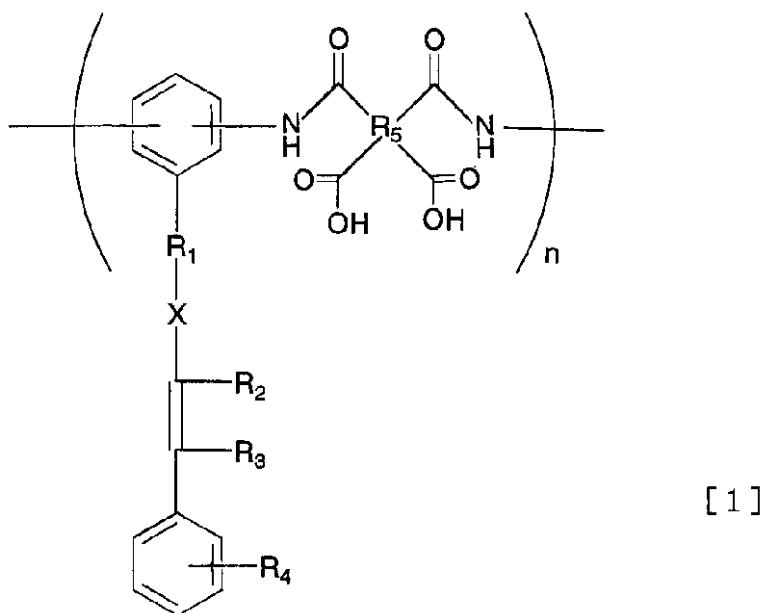
50

O_2^- 、 $-\text{OCO}^-$ 、 $-\text{NHC}\text{O}^-$ 、 $-\text{CONH}^-$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{S}^-$ 若しくは $-\text{CO}^-$ を示し、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン、フェニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、チオール基、カルボキシル基、水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基若しくはアルコキシ基、水素原子の1個がカルボキシル基により置換されている炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～10のアルコキシカルボニル基若しくはアリーロキシカルボニル基を示し、 R_5 は炭素数6～30の4価の芳香族基、または炭素数4～30の4価の脂環式基若しくは複素環式基を示す。)

【0010】

(2) (1)項に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射し、ポリイミドの側鎖の一部を光反応させることで得られる液晶表示素子用配向膜。10

(3) (1)若しくは(2)項に記載された液晶表示素子用配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子。

(4) 下記一般式[1]

で示される構造単位からなり、N-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl、温度 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で測定された対数粘度数が0.1～5.0dl/gであるポリアミド酸。

(但し、一般式[1]において、 R_1 はメチレン基を示し、 X は $-\text{OCO}-$ を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数2～10のアルコキシカルボニル基を示すが、何れか一方は水素原子であり、 R_4 は水素原子を示し、 R_5 は炭素数6～30の4価の芳香族基、または炭素数4～30の4価の脂環式基若しくは複素環式基を示す。)

(5) (4)項に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミド。

以上

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の液晶表示素子用配向膜は、側鎖に置換シンナモイル基を有する本発明のポリアミド酸の溶液を基板に塗布しイミド化後、偏光紫外線を照射して膜表面に異方性を付与することで製造される。

【0012】

ここで一般式[1]で示される構造単位からなる置換シンナモイル基含有ポリアミド酸溶液は以下の方法で合成できる。すなわち、一般式[2]

10

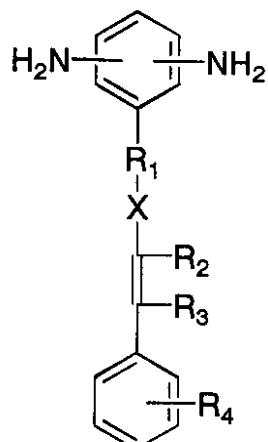
20

30

40

50

【化3】

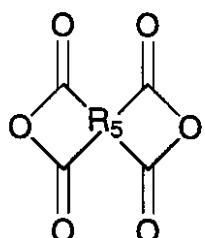


[2]

10

で示される、側鎖に置換シンナモイル基を持つジアミンを合成後、一般式〔3〕

【化4】



[3]

20

で示されるテトラカルボン酸二無水物との重合反応で得ることができる。ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、Xは既述の通りである。このポリアミド酸を加熱または化学的に脱水する等の公知の方法でイミド化した後、偏光紫外線照射することにより本発明のポリイミドを得ることができる。偏光紫外線照射によって紫外線の照射された部分のシンナモイル基が反応し、ラビング処理をすることなく配向膜として使用することができる。

【0013】

30

本発明においては、複数の一般式〔3〕で表わされるテトラカルボン酸二無水物若しくは複数の一般式〔2〕で表わされるジアミンを用いてポリイミドを合成することによりポリイミド共重合体として使用することも可能である。更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、一般式〔1〕で示される構造単位以外に公知のポリアミド酸構造単位を含むポリアミド酸共重合体をイミド化してなるポリイミド共重合体をも用いることができる。

【0014】

30

一般式〔1〕で表わされる構造単位若しくは一般式〔2〕で表わされる化合物においてR₁部分の構造としては、炭素数1～5の2価のアルキレン基であれば特に限定されないが、具体的に例示すると、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基である。

【0015】

40

一般式〔1〕、〔2〕において置換基R₂、R₃、R₄として、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン、フェニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基、チオール基、カルボキシル基、水素原子がフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基若しくはアルコキシ基、水素原子の1個がカルボキシル基により置換されている炭素数1～5のアルキル基または炭素数2～10のアルコキシカルボニル基若しくはアリーロキシカルボニル基を挙げることができる。

【0016】

具体的に炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル

50

基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、neo-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基或いはこれらの基の1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されているフッ素化アルキル基等が挙げられる。好ましいフッ素化アルキル基としてはヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ペルフルオロベンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基を例示することができる。

【0017】

炭素数1～10のアルコキシ基としては、上述したアルキル基からなるアルコキシ基、フッ素化アルコキシ基としては上述したアルキル基の1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されているフッ素化アルキル基等が挙げられる。好ましいフッ素化アルコキシ基としては上に列挙したフッ素化アルキル基からなるアルコキシ基である。10

【0018】

また、水素原子1個がカルボキシル基で置換された炭素数1～5のアルキル基としては、-CH₂COOH、-CH₂CH₂COOH、-CH₂CH₂CH₂COOH、-CH₂CH₂CH₂COOH等が挙げられる。

【0019】

更に、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基若しくはアリーロキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、iso-プロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、iso-ブトキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-ペンチルオキシカルボニル、iso-ペンチルオキシカルボニル、neo-ペンチルオキシカルボニル、t-ペンチルオキシカルボニル、n-ヘキシルオキシカルボニル、iso-ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル等が挙げられる。20

【0020】

前記置換基R₂、R₃、R₄の中で好ましくは水素、フッ素、シアノ基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ペルフルオロベンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ノナフルオロブトキシ基、ペルフルオロベンチルオキシ基、ペルフルオロヘキシルオキシ基、ペルフルオロヘプチルオキシ基、ペルフルオロオクチルオキシ基、ペルフルオロノニルオキシ基、ペルフルオロデシルオキシ基が挙げられる。30

【0021】

さらに好ましくは水素、フッ素、シアノ基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、n-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペルフルオロヘキシルオキシ基、ペルフルオロヘプチルオキシ基、ペルフルオロオクチルオキシ基、ペルフルオロノニルオキシ基、ペルフルオロデシルオキシ基である。40

【0022】

本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物は、一般式〔3〕で示される。

一般式〔3〕においてR₅は炭素数6～30の4価の芳香族基、または炭素数4～30個の4価の脂環式基若しくは複素環式基である。50

芳香族基としてはベンゼン、ナフタレン等の誘導体であり、これらの水素原子の一部が低級アルキル基若しくはアリール基で置換されていてもよい。

脂環式基としては炭素数4～10個のシクロアルキル、シクロアルキレン等の誘導体であり、これらの水素原子の一部が低級アルキル基若しくはアルキレン基またはアリール基で置換されていてもよい。

複素環式基としては上述したシクロアルキル環、シクロアルキレン環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等で置き換えられたものである。

【0023】

上述した芳香族基、脂環式基、複素環式基の同種若しくは異種の基の2個以上が連結基を介して結合された基であってもよい。連結基としては、単結合、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-、-C(R₆)(R₇)-、-Si(R₆)(R₇)-、-Si(R₆)(R₇)-O-Si(R₆)(R₇)-等であり、R₆、R₇は互いに独立にメチル基、エチル基等の低級アルキル基若しくはそれらの1個以上の水素原子がフッ素原子によって置換されたもの、またはフェニル基である。

【0024】

本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物の具体名を例示すると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、3,3',4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジタル酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシシクロヘキシル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシシクロヘキシル)スルファン二無水物、ビス(3,3-ジカルボキシシクロヘキシル)メタン二無水物等をあげることができる。また、2種以上の化合物を併用しても良い。また、本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物は上記の例示化合物に限定されるものではない。

【0025】

本発明の液晶表示素子用配向膜に用いられる、一般式[2]で示されるジアミンは、ジアミン部分が、連結基R₁とXを通じて感光性基と結合している。したがってこのジアミンの製造法は、ジアミン部と感光性基部の両者が互いに反応することのできる官能基を有していれば、それらを利用して反応を行い両者を連結させることができる。もし有していないければ必要な官能基を導入した後、両者を反応させ連結させることができる。R₁とXの種類に促してジアミン部と感光性基部の連結反応を簡単に例示すると、Xがエステル結合の場合はカルボキシル基と水酸基の脱水反応により、アミド結合はアミノ基とカルボキシル基の脱水反応により、エーテル結合の場合は、ナトリウムアルコラートとハロゲン化物との脱ナトリウム塩により、スルフィド結合の場合は、両者をハロゲン化アルキルとした後、硫化カリウムにより脱ハロゲンを行なうことにより、カルボニル結合の場合は、シアノ基とグリニヤル試薬を反応させた後、加水分解することにより、また単結合の場合には、ハロゲン化物同士から脱ハロゲンを行なう等の公知の方法により合成することができる。

【0026】

本発明の液晶表示素子用配向膜に用いるポリイミドを製造するには、一般式[1]で示される構造単位を有するポリアミド酸の溶液を基板上に塗布し、150～300℃の温度で加熱処理して脱水反応させることにより、ポリイミド薄膜を基板上に形成させる方法、またはポリアミド酸を無水酢酸等を用いて化学的に脱水反応させポリイミドとした後に、そ

10

20

30

40

50

の溶液を基板上に塗布、乾燥して薄膜を形成させる方法等がある。

【0027】

本発明の液晶表示素子用配向膜に用いられる、一般式〔1〕で示されるポリアミド酸に使用される溶剤は、通常の液晶表示素子用配向膜で使用されている溶剤を使用することができる。すなわちこれらの高分子化合物に対して、良溶媒である非プロトン性極性有機溶剤として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミドゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオニアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、および-N-ブチルラクトン等を例示できる。

【0028】

さらに必要により塗布性改善などの目的で表面張力の低い他の溶剤系として乳酸アルキル、3-メチル、3-メトキシブタノ-ル、テトラリン、イソホロン、エチレングリコ-ルモノアルキルエ-テル(エチレングリコ-ルモノブチルエ-テル等)、ジエチレングリコ-ルモノアルキルエ-テル(ジエチレングリコ-ルモノエチルエ-テル等)、エチレングリコ-ルモノアルキルまたはフェニルアセテ-ト、トリエチレングリコ-ルモノアルキルエ-テル、プロピレングリコ-ルモノアルキルエ-テル(プロピレングリコ-ルモノブチルエ-テル等)、マロン酸ジアルキル(マロン酸ジエチル等)等を例示することができる。先に示した溶剤がポリアミド酸に対して良溶媒であるに対してこれらの溶剤は貧溶媒である場合が多い。

【0029】

これらの溶剤で溶解されたポリアミド酸溶液を液晶表示素子を形成する基板へ塗布する方法として、通常使用されている方法を利用することができる。例えば、スピナ-法、印刷法、ディッピング法、滴下法等によって塗布することが可能である。

【0030】

また、これらの溶液を塗布した後の溶剤の乾燥のための加熱処理も、通常の液晶表示素子用配向膜で使用されている方法と同様な方法で実施することができる。例えば、オ-ブン、ホットプレ-ト、赤外炉中等で加熱処理することができる。溶液を塗布した後は、比較的低温で溶剤を蒸発させた後、150~300程度の温度で、好ましくは180~250で加熱処理することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液には、塗布性を改良する等の目的で用いられる界面活性剤や帯電防止の目的等で用いられる帯電防止剤を添加することも可能である。あるいは、さらに基板との密着性を向上させる為にシランカップリング剤、チタン系のカップリング剤を配合することも可能である。

【0031】

続いて、このポリイミド薄膜に偏光紫外線を照射して膜表面に異方性を付与するが、本発明の液晶表示素子用配向膜に用いる感光性基である、シンナモイル基に照射する光の波長は、200~410nmが好ましく、更に好ましくは310~380nmである。これらの偏光紫外線の露光量は50mJ/cm²以上であればよく、好ましくは50~1000mJ/cm²であり、更に好ましくは100~1000mJ/cm²である。

【0032】

液晶表示素子として用いる基板は通常基板上に電極、具体的にはITO(酸化インジウム-酸化スズ)や酸化スズの透明電極が形成されたものであるが、さらにこの電極と基板の間に、基板からのアルカリ溶出を防止するための絶縁膜、カラーフィルター、カラーフィルター-オーバーコート等の保護膜を設けてもよく、電極上に絶縁膜、カラーフィルター膜などのオーバーコート膜を設けてもよい。また電極上にTFT(Thin-Film-Transistor)素子、MIM(Metal-Insulator-Metal)素子などの能動素子を形成してもよい。これらの電極、アンダーコート、その他の液晶セル内の構成は、従来の液晶表示素子の構成が使用可能である。

【0033】

このように形成された基板を使用してセル化し、液晶を注入し、注入口を封止して液晶表示素子を作る。この封入される液晶としては、通常のネマチック液晶の他、二色性色素を

添加した液晶等種々の液晶が使用できる。

【0034】

本発明において、本配向膜と組み合わせて好ましく用いることのできる液晶組成物は例えば、国際特許出願WO00/06543に例示の化合物を用いることができる。

【0035】

本発明の液晶表示素子は、通常、基板、電圧印加手段、液晶配向膜、液晶層等により構成され、その特徴は、高感度で速やかに光二量化し、かつ架橋後の配向膜の熱安定性、形状保持力に優れしており、良好な液晶配向性を有する光配向膜、すなわち本発明に関わる液晶表示素子用光配向膜を備えていることである。

【0036】

10

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

次に実施例で得られた化合物の物性は以下の方法で測定した。

融点：偏光顕微鏡にホットステージ（メトラー社製FP-82）を装着して、毎分5°の昇温速度で測定した。

核磁気共鳴スペクトル（NMR）：日本電子株式会社製EX-90A、内部標準物質にテトラメチルシランを用いて測定した。

回転粘度：E型粘度計を行い、25°で測定した。

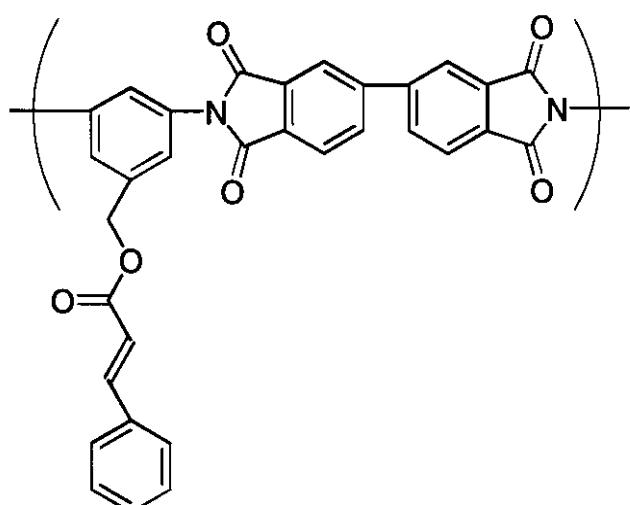
対数粘度数：ウベローデ粘度計を用いてN-メチル-2-ピロリドン中、ポリマー濃度0.5g/dl、温度30±0.01°で測定した。 20

【0037】

実施例 1

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：

【化5】



30

【0038】

滴下ロート、攪拌装置を付けた300mlの三つ口フラスコに、ジニトロベンジルアルコール1.0g(0.005mol)、ケイ皮酸0.74g(0.005mol)、ジシクロヘキシリカルボジイミド(DCC)1.55g(0.0075mol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.3g(0.0025mol)、THF20mlを取り、室温で攪拌した。一晩攪拌後生成した個体を濾別し、溶液部を取り出し、溶媒を留去した。残留部を、ヘキサンを展開溶媒としてシリカゲルクロマトで分離を行った。1/1(容積比(以後記載ない場合は容積比である))のヘキサン/酢酸エチル混合溶媒で流出する部分を集め、溶媒を留去した。得られた結晶を1/1のヘプタン/酢酸エチル混合溶媒中で再結晶化させることにより、ジニトロベンジルシンナメートの針状無色結晶物0.97gが得られた。 40

40

50

。収率 61 %であり、構造は H - N M R により確認した。

¹H - N M R (9 0 M H z, C D C L₃、: 5 . 4 4 (s, 2 H)、 6 . 5 2 (d, 1 H)、 7 . 3 7 - 7 . 6 3 (m, 5 H)、 7 . 8 0 (d, 1 H)、 8 . 6 1 (d, 2 H)、 9 . 0 2 (t, 1 H)

【 0 0 3 9 】

滴下ロート、攪拌装置を付けた 3 0 0 m l の三つ口フラスコに、ジニトロベンジルシンナメート 0 . 5 g (0 . 0 0 1 5 m o l) とジオキサン 1 5 m l を取り、室温攪拌下、塩化第 1 スズ (2 水和物) 2 . 4 g (0 . 0 1 m o l) を加えた。これをアイスバスで 0 に冷却し、ここに濃塩酸 2 . 4 g を滴下し、滴下後アイスバスをはずし、室温で 4 時間攪拌した。反応終了後、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を中性になるまで滴下し、反応液をセライトでろ過した。ろ液を酢酸エチルで 2 回抽出し、有機相を水で 3 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、減圧濃縮して淡黄色油状物 0 . 5 g を得た。収率は 98 %であった。この化合物の¹H - N M R は下記の通り。

¹H - N M R (9 0 M H z, C D C L₃、: 3 . 6 1 (b s, 4 H)、 5 . 0 7 (s, 2 H)、 6 . 0 0 (t, 1 H)、 6 . 1 7 (d, 2 H)、 6 . 4 8 (d, 1 H)、 7 . 3 4 ~ 7 . 5 9 (m, 5 H)、 7 . 7 3 (d, 1 H)、

【 0 0 4 0 】

2) 重合反応 :

1 0 m l のサンプル管に、ジアミノベンジルシンナメート 0 . 4 1 g、N M P 4 . 8 2 g を入れて、窒素気流下室温で攪拌溶解した。次いで反応液を 1 0 に保ち、3 , 3 , 4 , 4 - ビフェニル - テトラカルボン酸二無水物 0 . 4 4 g 投入し、室温で 6 時間反応を行い、1 5 . 0 w t % のポリマー溶液を得た。このポリマーの対数粘度数は 0 . 8 5 d l / g であった。

【 0 0 4 1 】

3) 偏光照射による液晶表示素子用配向膜の形成 :

2) 得られたポリアミド酸溶液を、1 / 1 のN M P / ブチルセロソルブ混合溶媒で 5 . 0 w t % に希釈し、これを 0 . 1 μ m のフィルターでろ過し、液晶配向剤溶液とした。続いて I T O ガラス基板上に回転塗布法 (スピンナー法) で塗布した。塗布後 2 3 0 で 6 0 分間焼成し、膜厚約 7 4 0 オングストロームの薄膜を形成した。薄膜表面に超高压水銀ランプより、3 6 5 n m 付近の波長の、直線偏光紫外線を 1 0 0 m J / c m² 照射した。

【 0 0 4 2 】

4) 液晶セル作成、配向性評価 :

3) 得た基板を、紫外線の偏光方向が平行になるように貼り合わせ、液晶層の厚さが 2 0 μ m である液晶セルを作成し、チッソ (株) 製液晶 J C - 5 0 0 6 を注入し、1 1 0 で 3 0 分間加熱処理を行った。加熱処理後放冷し、液晶の配向を確認したところ良好であった。

【 0 0 4 3 】

実施例 2

下記構造単位で示されるポリイミドの合成 :

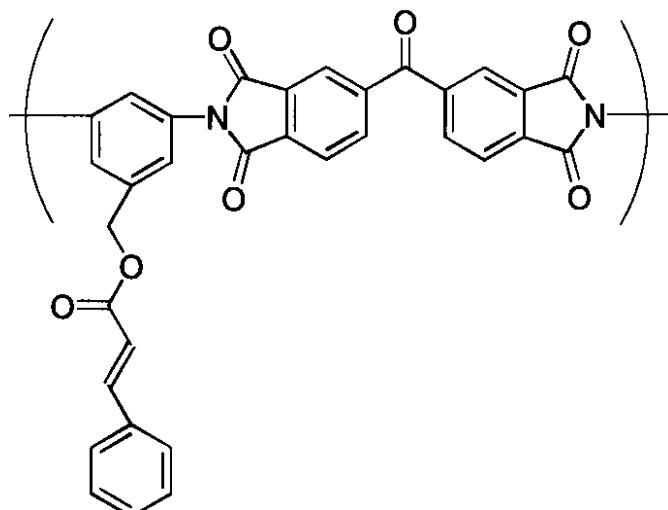
【 化 6 】

10

20

30

40



10

【0044】

実施例 1においてテトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を 1 に保ちつつ、テトラカルボン酸二無水物を 3 , 3 , 4 , 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に変更した以外は実施例 1 と全く同様にポリアミド酸の合成を行なったところ、このポリマーの対数粘度数は 0 . 8 2 d l / g であった。このポリマーを実施例 1 と同様に処理し、配向膜を作成し、液晶の配向を調べたところ 1 0 0 m J / c m² の照射で良好な液晶配向をすることが確認された。

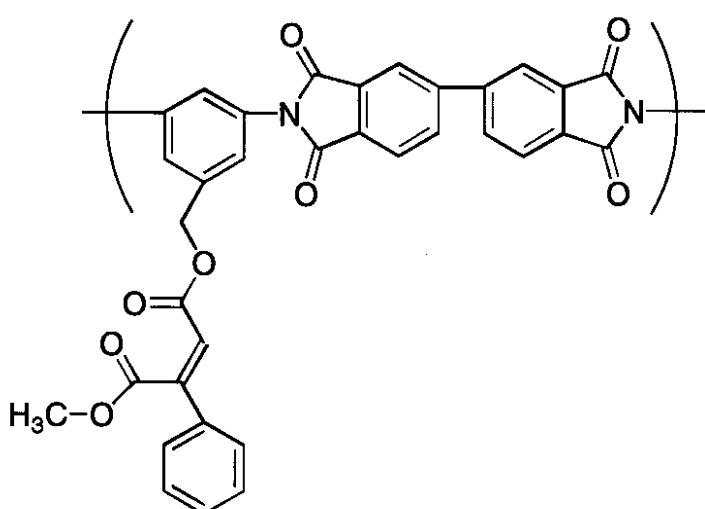
20

【0045】

実施例 3

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成 :

【化 7】



30

40

【0046】

滴下ロート、攪拌装置を付けた 3 0 0 m l の三つ口フラスコに、ジニトロベンジルアルコール 2 5 g (0 . 1 2 6 m o l) を脱水ピリジンに溶解させ、フェニルマレイン酸無水物 2 4 . 4 g (0 . 1 4 0 m o l) を 0 度で添加した。室温で 2 4 時間反応させた後、冰水 1 L を加え、さらに塩酸で pH 3 に調整した。析出した結晶をろ取して乾燥した。これを酢酸エチルに懸濁させ 5 % の重炭酸水素ナトリウム 1 L で洗浄、水層を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、溶媒を濃縮し、オレンジ色結晶 1 4 . 5 g を得た。これを 1 0 / 1 のクロロホルム / アセトン混合溶媒に混合し、この溶液をシリカゲル 1 k g を充填したシリカゲルカラムクロマトグラフ通過させることによ

50

り精製し、溶媒に溶出する成分を集め、溶媒を除去することにより乳白色結晶を得た。

【0047】

この乳白色化合物 0.5 g をトルエン 5 ml に懸濁させ、メタノール 5 ml と p - トルエンスルホン酸 5.9 mg を加え加熱還流し 72 時間反応させた。得られた反応溶液を濃縮乾固させ、固体物を 1 / 3 の酢酸エチル / n - ヘキサン混合溶媒に溶解させ、この溶液をシリカゲル 2.0 g を充填したシリカゲルカラムクロマトグラフを通過させることにより精製し、溶媒に溶出する成分を集め、溶媒を除去することにより乳白色結晶物 0.51 g を得た。収率は 98 % であった。この化合物の¹H - NMR は下記の通りである。

¹H - NMR (90 MHz, CDCl₃,) : 3.75 (s, 3H)、5.52 (s, 2H)、6.40 (s, 1H)、7.37 - 7.63 (m, 5H)、8.60 (d, 2H)、9.00 (t, 1H) 10

【0048】

滴下ロート、攪拌装置を付けた 300 ml の三つ口フラスコに、上で得られたジニトロ化合物 0.2 g (0.518 mmol) とジオキサン 4 ml を取り、氷冷下塩化第 1 スズ (2 水和物) 0.69 g (3.63 mmol) を加えた。ここに濃塩酸 0.7 ml を 15 以下で滴下した。滴下後アイスバスをはずし、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、2N 水酸化ナトリウム水溶液を中性になるまで滴下し、反応液をセライトでろ過した。ろ液を酢酸エチルで 2 回抽出し、有機相を水で 3 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、減圧濃縮して淡黄色油状物 0.31 g を得た。これを流出溶媒として酢酸エチルを用いたシリカゲルカラムクロマトで精製し、黄色オイル 0.13 g を得た。収率は 78 % であった。この化合物の¹H - NMR は下記の通り。 20

¹H - NMR (90 MHz, CDCL₃,) : 3.33 (bs, 4H)、3.72 (s, 3H)、5.19 (s, 2H)、5.93 (t, 1H)、6.11 (d, 2H)、6.31 (d, 1H)、7.34 ~ 7.59 (m, 5H)、

【0049】

2) 重合反応 :

10 ml のサンプル管に、上記で得られたジアミノベンジル化合物 0.41 g、NMP 4.82 g を入れて、窒素気流下室温で攪拌溶解した。次いで反応液を 10 に保ち、3, 3, 4, 4 - ビフェニル - テトラカルボン酸二無水物 0.44 g を投入し、室温で 6 時間反応を行い、15.0 wt % のポリマー溶液を得た。このポリマーの対数粘度数は 0.85 dL/g であった。 30

【0050】

3) 偏光照射による液晶表示素子用配向膜の形成 :

2) で得られたポリアミド酸溶液を、1 / 1 の NMP / プチルセロソルブ混合溶媒で 5.0 wt % に希釈し、これを 0.1 μm のフィルターでろ過し、液晶配向剤溶液とした。続いてITOガラス基板上に回転塗布法 (スピナー法) で塗布した。塗布後 230 で 60 分間焼成し、膜厚約 740 オングストロームの薄膜を形成した。薄膜表面に超高压水銀ランプより、365 nm 付近の波長の、直線偏光紫外線を 100 mJ / cm² 照射した。

【0051】

4) 液晶セル作成、配向性評価 :

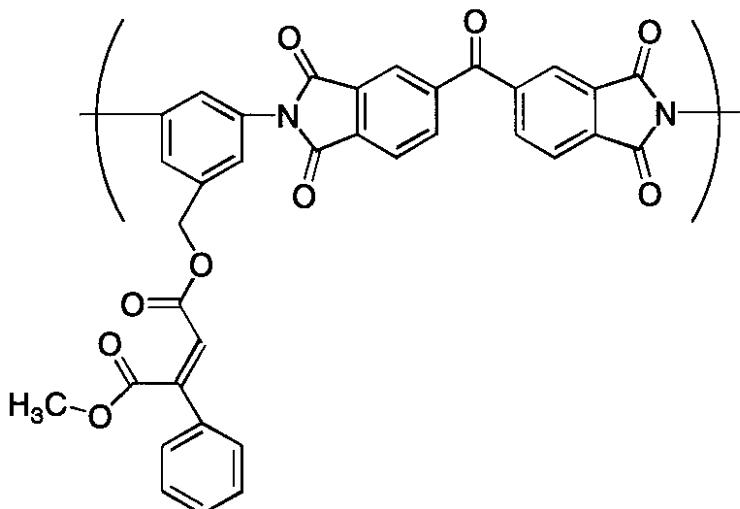
3) で得た基板を、紫外線の偏光方向が平行になるように貼り合わせ、液晶層の厚さが 20 μm である液晶セルを作成し、チッソ(株)製液晶 JC - 5006 を注入し、110 で 30 分間加熱処理を行った。加熱処理後放冷し、液晶の配向を確認したところ良好であった。 40

【0052】

実施例 4

下記構造で示されるポリイミドの合成 :

【化 8】



10

【0053】

テトラカルボン酸二無水物を3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物に変更した以外は実施例3と全く同様にポリアミド酸の合成を行なった。このポリマーを用いて同様に配向膜を作成し、液晶の配向性を調べたところ、100mJ/cm²の照射で良好な液晶配向が確認された。

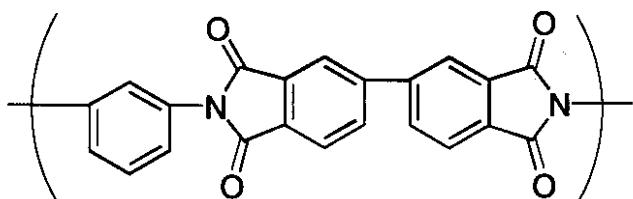
20

【0054】

比較例 1

ポリイミドを下記の構造単位からなるものに変更した以外は、実施例2と同様に行なったところ、2000mJ/cm²の照射でも液晶の配向は全く見られなかった。

【化9】



30

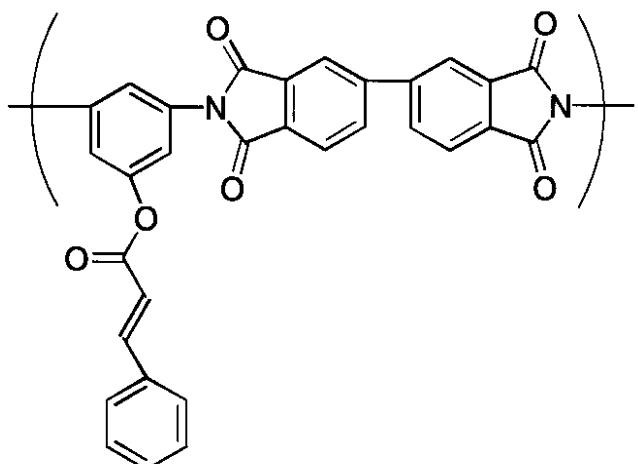
【0055】

比較例 2

実施例1において3,5-ジニトロベンジルアルコールの代わりに3,5-ジニトロフェノールを使用した以外は同様にして3,5-ジアミノフェニルシンナメートを得た。これと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からポリアミド酸を得、塗布、焼成して下記構造単位から構成されるポリイミドからなる液晶配向膜を得た。この配向膜に実施例1と同様に超高圧水銀ランプより、365nm付近の直線偏光紫外線を100mJ/cm²照射したが液晶は配向しなかった。この配向膜で液晶を配向させるためには2000mJ/cm²の照射が必要であった。

40

【化10】



10

【0056】

【発明の効果】

本発明により得られた種々の置換シンナメート基を側鎖に持つポリアミド酸から得られたポリイミドは、偏光紫外線に対して高感度であり、その照射により速やかに側鎖が光反応する。かつ光反応後の膜は熱安定性、形状保持力に優れており、良好な液晶配向性を示す光配向膜として特に有用である。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第99/051662(WO,A1)
特表2003-520878(JP,A)
特開平11-305256(JP,A)
特開平10-251513(JP,A)
特開昭63-318549(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00-73/26

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)